

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

JP10-265596

(43) 公開日 平成10年(1998)10月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 8 J 9/00	C E S	C 0 8 J 9/00	C E S A
B 3 2 B 5/32		B 3 2 B 5/32	
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	L
			G
10/40		10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-2173

(22) 出願日 平成10年(1998)1月8日

(31) 優先権主張番号 特願平9-8477

(32) 優先日 平9(1997)1月21日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 綾 哲也

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 三木 康彰

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 複合多孔質膜

(57) 【要約】

【課題】 電池用セパレーター等に好適に使用できる、温度変化に対して熱閉塞性と耐熱形状維持性という二つの特性を同時に改善した多孔質膜を提供する。

【解決手段】 樹脂製多孔質基材とその表面に堆積させた被膜よりなる複合多孔質膜であって、(a) 厚みが5 μ m以上200 μ m未満、(b) 空孔率が20%以上80%未満、(c) ガーレ式透気度が10秒/100cc以上1500秒/100cc以下、(d) 熱閉塞温度が90℃以上160℃以下、(e) 熱破膜温度が180℃以上300℃以下の特性を有する複合多孔質膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂製多孔質基材とその表面に堆積させた被膜よりなる複合多孔質膜であって、(a)厚みが5 μ m以上200 μ m未満、(b)空孔率が20%以上80%未満、(c)ガーレ式透気度が10秒/100cc以上15000秒/100cc以下、(d)熱閉塞温度が90℃以上160℃以下、(e)熱破膜温度が180℃以上300℃以下の特性を有する複合多孔質膜。

【請求項2】 熱破膜温度が220℃以上280℃以下である請求項1に記載の複合多孔質膜。

【請求項3】 多孔質基材の表面に堆積させた被膜が、エネルギー線または熱により重合可能なモノマーを基材上に塗布しその後エネルギー線の照射又は加熱をすることにより形成されたものである請求項1又は2に記載の複合多孔質膜。

【請求項4】 多孔質基材の表面に堆積させた被膜が、基材表面上に形成されたラジカルを開始点とするグラフト重合により形成されたものである請求項1又は2に記載の複合多孔質膜。

【請求項5】 多孔質基材の表面に堆積させた被膜が、ブラズマ重合法により皮膜形成されたものである請求項1又は2に記載の複合多孔質膜。

【請求項6】 多孔質基材がポリオレフィン樹脂またはフッ素含有樹脂である請求項1～5のいずれかに記載の複合多孔質膜。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の複合多孔質膜からなる電池セパレーター。

【請求項8】 請求項7に記載の電池セパレーターを組み込んでなるリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は気体透過性を有する多孔質膜に関する。詳しくは、耐熱性を向上させた多孔質膜を提供するものである。具体的には、濾過膜、電池セパレーター、通気性を要する各種包装材料、医療材料、衣料材料等に適した多孔膜を提供することができ、特に、リチウム二次電池用セパレーターに好適な多孔膜を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】多孔膜は、濾過膜、電池セパレーター、包装・医療・衣料材料等の様々な工業分野で用いられている。特に、多孔膜をリチウム二次電池用のセパレーターとして用いる場合には、正負極を直接接触させないように絶縁（電極の絶縁）しつつ、電解液を保持しイオン透過性を有する特性が必要とされる。

【0003】また、電池内部での異常反応時などによる急激な温度上昇に対しては、孔が閉塞することでイオン透過を停止させ（イオンの絶縁）、安全に電池内部の反応を停止させることも求められる。これは熱閉塞性と呼ばれる物性であり、オレフィン系樹脂、例えば、ポリエ

チレンを用いた多孔膜ではその融点近傍の120℃から130℃において閉塞させるようにすることが確認されている。

【0004】この用途には、例えば、特開平6-68864号公報に見られるような多孔膜を用いることができる。該特許では超高分子量ポリエチレンを用いており、130℃付近での孔の閉塞が認められる。すなわち、熱閉塞性は130℃付近で発現し、電池内部の反応は130℃付近で抑止することが可能となる。しかしながら、電池内部の温度上昇が急激であると、融点よりも遙かに高い温度になることがあり、この場合、多孔膜が熔融して形状を維持できなくなる、膜の残留応力により亀裂がはいったり破断してしまうといった破膜状態になるなどの変化を生じ、絶縁性が損なわれ、再び電池内部の異常反応が進行する恐れがある。

【0005】かかる温度上昇に対して膜が形状を維持することを耐熱形状維持性と呼び、上記超高分子量ポリエチレン製の多孔質膜の場合は、150～160℃付近で破膜する。すなわち、耐熱形状維持性は160℃付近よりも高い温度で損なわれることになる。更に、ポリプロピレン製セパレーター膜は高温での形状維持性に優れているが、特にリチウム電池セパレーターとして使用する際、自己閉塞性を発現する温度が約175℃であり、リチウムの発火温度180℃に近接しているという問題がある。

【0006】一方、セパレーター膜においては、強度向上のために延伸を行うこともできるが、延伸した膜は耐熱形状熱特性が低く、ポリエチレン製膜では150～160℃、ポリプロピレン製膜では180℃付近で破膜する。そこで、耐熱性が高い多孔質膜を得る手段として、例えば、特公平6-55872号公報あるいは特公平5-62130号公報に見られるように、高耐熱樹脂を用いることが考えられるが、これらの方法では、基本的に閉塞する温度が高く、より早い時期に異常反応を停止させるという特性、すなわち、より低い温度での熱閉塞性が損なわれる。

【0007】更には、特開平7-29563号公報には、耐熱形状維持特性の改善された超高分子量ポリエチレン製多孔質膜が記載されているが、これは90～150℃の範囲に収まる熱閉塞性と160℃以上（条件によっては200℃以上）の耐熱形状維持を有する多孔質膜であるが、なお十分とは言えない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、電池用セパレーターには、特にリチウム二次電池用セパレーターについては、温度変化に対しての熱閉塞性と耐熱形状維持性という二つの特性が特に厳しく求められており、前者はより低い温度で発現し、後者はより高い温度まで保持されることが要求とされる。

【0009】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、従来以上に、温度変化に対しての熱閉塞性と耐熱形状維持性を向上させるため、多孔質の表面に堆積層を形成する検討を試みたところ、セパレーターとしての極めて高い性能を発現できることが見だし、本発明に到達した。

【0010】すなわち、本発明は、電極の絶縁性については従来の特性を維持しつつ、高温時に熔融したり破膜したりすることなく形状を維持し、より高い温度でのイオンの絶縁を可能にする電池用セパレーターとして好適な多孔質膜を提供するものであり、その要旨は、樹脂製多孔質基材とその表面に堆積させた被膜よりなる複合多孔質膜であって、(a)多孔質基材の厚みが5 μ m以上200 μ m未満、(b)多孔質基材の空孔率が20%以上80%未満、(c)複合多孔質膜のガーレ式透気度が10秒/100cc以上1500秒/100cc以下、(d)複合多孔質膜の熱閉塞温度が90℃以上160℃以下、(e)複合多孔質膜の熱破膜温度が180℃以上300℃以下の特性を有する複合多孔質膜、に存する。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を更に詳しく説明する。本発明に用いる樹脂製多孔質基材の材質は特に制限はないが、素材の耐久性などから、ポリオレフィン樹脂またはフッ素系樹脂、あるいはその混練物が好ましく用いられる。その中では、特に、超高分子量ポリエチレン多孔質膜、ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜、ポリエチレンやポリプロピレンからなる不織布などが用いられる。最も好ましくは、より低い温度で熱閉塞性を発現する超高分子量ポリエチレン多孔質膜が用いられる。

【0012】かかる多孔質基材の物性としては、厚みが5 μ m以上200 μ m未満で、好ましくは10 μ m以上50 μ m以下であり、かつ、空孔率が20%以上80%未満、好ましくは40%以上60%以下であることが望ましい。このような多孔質基材は公知の方法で作成できる。例えば、超高分子量ポリエチレン多孔質膜の場合、常温で固体又は液体で、熔融成形条件下で液状である膨潤剤を、超高分子量ポリエチレンに熔融混練し、該組成物を押し出し成形などの成形方法により製膜し、膨潤剤を抽出し、必要に応じて、抽出の前もしくは後に延伸を行うことにより得られる。

【0013】本発明の複合多孔質膜は、上記の樹脂多孔質基材と、その表面に該基材の孔を実質的に閉塞させることなく堆積させた被膜よりなる。基材表面上の被膜は基材の片面あるいは両面に形成され、そのどちらの場合も、基材の孔を完全に閉塞させないように形成させる。

【0014】多孔質基材表面上に被膜を堆積させて形成する方法としては、(1)エネルギー線または熱により重合可能なモノマーを塗布し、その後、モノマーの重合を行う方法、(2)多孔質基材上ラジカル重合性モノマーをグラフト重合させる方法、(3)プラズマ重合によ

る薄膜形成させる方法、等がある。

【0015】上記(1)～(3)の各方法は、具体的には次のように行うことができる。(1)の方法におけるエネルギー線または熱により重合可能なモノマーとしては、ビニル基を有する化合物、例えばスチレン、ジビニルベンゼン等の炭化水素系のビニル化合物、酢酸ビニル、アクリロニトリル、ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、ビニルホルムアミドなどがあり、好ましくは炭化水素系のビニル化合物、特に好適にはスチレンが挙げられる。また、アクリル基を有するモノマー、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、ポリエチレングリコールアクリレートなどのアクリル酸とそのエステル類、またはアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミドなどのアクリルアミド類、あるいは、アリルアルコール、アリルアミンなどのアリル基を有する化合物、等を用いることもできる。

【0016】これらのモノマーをそのまま多孔質基材上に塗布してもよいし、適当な溶媒で希釈した後基材上に塗布してもよい。また、モノマーは1種のみを用いてもよいが、2種以上混合して用いることもできる。塗布後、紫外光や電子線、放射線等の照射もしくは加熱処理を施すことにより基材上に被膜が形成される。この時適当な過酸化物質やアゾ化合物等の熱解離型重合開始剤もしくは光重合開始剤を用いてもよい。以上においては、モノマーの濃度などを制御することにより基材の孔を閉塞させることなく基材表面に被膜を形成させることが可能である。

【0017】(2)の基材の上にグラフト重合を行う方法としては、基材上にラジカル開始点を形成し、それを重合開始点としたラジカル重合性モノマーの重合を行う。基材上にラジカル開始点を形成させるには、基材を放射線、電子線、コロナ放電、プラズマ照射、フッ素などで処理することにより達成できる。また、基材を過マンガン酸カリ等の酸化剤で処理する方法もある。

【0018】上記のように基材上にラジカル開始点を形成するための処理を行った後、ラジカル重合性モノマーの塗布もしくは基材をラジカル重合性モノマー中に浸漬、またはモノマー蒸気に接触させることによりグラフト重合を行う。この際、重合性モノマーを単独で用いてもよいし、適当な溶媒などで希釈して用いても構わない。また、適宜加熱することも可能である。なお、ラジカル重合性モノマーとしては、前述(1)の方法の際に例示したビニル基含有化合物、アクリル酸及びそのエステル類等が挙げら、該モノマーは1種又は2種以上混合して用いられる。また、ジビニルベンゼンなどの一分子中に重合性官能基を複数有するモノマーを用いると生成する被膜の架橋度が増し、より強靱で、耐熱性の高い被膜が得られるので好ましい態様の一つである。以上においては、モノマーの種類、モノマーの濃度などを制御す

ることにより基材の孔を閉塞させることなく被膜の形成が可能であり、また、モノマーの選択により被膜の表面エネルギーの制御できる。

【0019】(3)の基材表面にプラズマ重合により被膜を形成する際に用いるプラズマ源としてはラジオ波電源、マイクロ波電源、直流電源等が用いられる。また、プラズマ重合は、通常、適当なチャンバー内で行われ、その内圧は、通常0.1Pa(約1mTorr)~大気圧、好ましくは7Pa(約50mTorr)~400Pa(約3Torr)の範囲で重合が行われる。チャンバー内で放電を行い、プラズマを発生させ、そのプラズマ中に適当なモノマー蒸気を導入し、重合を行う。

【0020】この時のモノマーは重合条件下で蒸気圧を有するものならば何でも重合可能であるが、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、スチレン、ジビニルベンゼン、ナフタレンなどの芳香族炭化水素、好ましくは二重結合を有するものが好ましく、さらに好ましくはスチレンが挙げられる、またはピリジン、トリエチルアミン、ピベリジン、アリルアミン等の分子中に窒素原子を有する有機化合物、もしくはエタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、n-ブチルアルコール、アリルアルコール、エチレングリコール等のアルコール類、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル、アクリル酸メチル、プロピレンカーボネート等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類を始めとする分子中に酸素原子を含む有機化合物、またはヘキサメチルジシロキサン、テトラエトキシシラン、トリメチルビニルシラン、オクタメチルトリシロキサン、ヘキサメチルジシラザン等のケイ素原子を含む有機化合物を併用するとより好ましい結果を得ることができる。これらの化合物は単独で用いることもできるが、2種以上を混合して用いることも可能である。

【0021】更に、モノマーと同時にアルゴン、ヘリウム、酸素、窒素、アンモニア、二酸化炭素等のガスを共存させて重合を行ってもよい。モノマーの導入量やチャンバー圧力プラズマ出力などの重合条件を制御することにより基材の孔を閉塞させることなく基材表面に被膜を形成させることが可能である。また、プラズマ重合により形成された被膜は架橋体であることが一般的であり、耐熱性、耐薬品性など耐久性に優れた被膜が形成可能である。さらに、モノマーを適宜選択すること、重合条件のコントロールなどにより被膜の表面エネルギーを制御することもできる。

【0022】多孔質基材表面上に形成された被膜の厚みは0.5μm以下、好ましくは0.2μm以下である。0.5μmを越えると基材の孔が閉塞しやすいので好ましくない。被膜の厚みの下限は特に限定されず、多孔質基材表面上に均一に被膜を形成させることが可能であれば単分子膜であってもよい。通常は0.01μm以上で

ある。

【0023】以上のように樹脂製多孔質基材とその表面に堆積させた被膜よりなる本発明の複合多孔質膜を特定する物性を説明するに、その膜の厚みが5μm以上200μm未満で、好ましくは10μm以上50μm以下であり、かつ、空孔率が20%以上80%未満、好ましくは40%以上60%以下である。また、膜のガーレ式透気度は、10秒/100cc以上1500秒/100cc以下、好ましくは10秒/100cc以上1000秒/100cc以下である。以上の膜の厚みと空孔率は、多孔質基材の厚さ、空孔率と実質的に同じ範囲にあることが好ましく、かかる範囲をはずれると、電池セパレーターとしての利用が難しくなるので好ましくない。

【0024】また、本発明の複合多孔質膜では、熱閉塞温度が90℃以上160℃以下、好ましくは90℃以上150℃以下である。一方、耐熱形状特性の指標となる熱破膜温度が180℃以上300℃以下、好ましくは220℃以上280℃以下であり、電池用セパレーターとして、特にリチウム二次電池用セパレーターとして極めて優れた特性を具備する。

【0025】本発明の複合多孔質膜をセパレーターとして用いたリチウム二次電池では、例えば、負極としてリチウム金属、リチウムとアルミニウム等との合金、あるいはリチウムイオンを吸収、放出できるようにした炭素電極などが用いられ、正極としては二酸化マンガン等の公知の電極が用いられる。電池の形状としては、例えば、本発明の複合多孔質膜を正極と負極との間に巻き込んだもの、あるいは各電極を袋状にした複合多孔質膜に包みこんだもの等を電解液と共にケースに収納して密閉された電池が例示できる。電解液としては、例えば、エチレンカーボネート(EC)、ジメチルカーボネート(DMC)などの非プロトン性極性溶媒にLiPF₆など電解質を溶かした非水溶液が用いられる。

【0026】

【実施例】本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の諸例において、各測定は次の方法によった。

【0027】(1)透気度

JIS P8117に従って測定した。測定機材は、東洋精機社製B型ガーレ式デンソメータ(商品名)を用いた。

(2)空孔率

膜の体積と重量および材料の密度から、膜内部の占める空孔部分(材料のない空間)の体積を百分率で表した。

【0028】(3)熱閉塞試験

外形が80mm角の正形状で、中央に40mm角の正形状の孔を有する厚さ2mmのアルミ板2枚を用いて、上下から同じ外形寸法のサンプルを挟み、さらに外

周をクリップで固定する。なお、サンプルが直接アルミ板に接触しないように、アルミ板と同じ外形寸法で、厚み100 μ mテフロン膜をサンプル両面に挟み込んだ。これを90℃もしくは140℃に加熱されたオープン内に置き、30分間静置した後、取り出して透気度を測定し、透気度の測定を開始して1時間以上経ても空気の透過量が10cc未満のものを閉塞と判定した。また、閉塞と判定されなかったものは透気度を表示した。

【0029】(4) 耐熱形状維持試験

いずれも幅100mm、長さ50mmで、「厚み3mmのガラス板/サンプル(多孔膜)/#120紙ヤスリ/厚み3mmのガラス板」の順で積み重ね、クリップでずれないように固定した。これを所定温度に加熱されたオープン内に置き、30分間静置した後、取り出して多孔膜の状況を観察し、膜に可視的な孔が開いている状態を破膜と判断した。また、この破膜が生じる間での温度で耐熱形状維持特性を評価した。

【0030】比較例1

粘度平均分子量が150万であるポリエチレン20重量部に対してステアリルアルコール80重量部、フェノール系安定剤0.5重量部をパウダーブレンドした後、170℃のオープン中に30分間放置し、ポリエチレンをステアリルアルコールで湿潤させた。この混合物をジャケット温度170℃、回転数100rpmの条件で10分間混練した。樹脂温度、トルクは一定になり、混合物は熔融状態で透明かつ均一になった。

【0031】該均一混合物が冷却固化する前に170℃の温度でプレス成形し、0.5mm厚のプレスシートを得た。該シートを50～60℃のエタノール中に5分間*

表-1

	使用したモノマー	厚み (μ m)	空孔率 (%)	透気度
比較例1	処理なし (基材膜)	26	44.0	771
実施例1	スチレン	26	44.2	845
実施例2	ビリジン	26	44.9	1275
実施例3	トリメチルビニル シラン	26	43.6	826

注) 上記表において、透気度の単位は「秒/100cc」である。

【0036】

* 浸漬しステアリルアルコールを抽出した。このシートは多孔化のため白色を示した。この抽出シートを二軸延伸機を用い120℃の温度で200%/秒で縦横同時に4×4倍の延伸を行った。この基膜の物性を表-1に、耐熱試験の結果を表-2に示す。

【0032】実施例1

平行平板型電極を内部にもつチャンバー内に上述の比較例1の方法で得た超高分子量ポリエチレン多孔膜を置き、チャンバーを充分排気した後アルゴンガスを導入してチャンバー圧を20Paに保った。13.56MHzのラジオ波電源により放電を開始し、40Wの出力で1分間処理を行った。その後チャンバー内にアルゴンガスに加え、スチレン蒸気を導入しチャンバー圧を300mTorrに保った。再び1分間放電を行い、基材上にスチレンのプラズマ重合被膜を形成させた。得られた複合多孔膜の物性を表-1に示す。また、この複合多孔膜の耐熱性試験の結果は表-2に示す。

【0033】実施例2

実施例1においてスチレンの代わりにビリジンを用いた以外は同様にして複合多孔膜を得た。この複合多孔膜の物性を表-1に示す。また、耐熱性試験の結果は表-2に示す。

【0034】実施例3

実施例1においてスチレンの代わりにトリメチルビニルシランを用いた以外は同様にして複合多孔膜を得た。この複合多孔膜の物性を表-1に示す。また、耐熱性試験の結果は表-2に示す。

【0035】

【表1】

【表2】

表-2

	耐熱形状維持試験 (熱破膜温度)	熱閉塞試験	
		測定温度	透気度
比較例1	150℃	90℃ 140℃	780 1343
実施例1	230℃以上 (破膜せず)	90℃ 140℃	880 閉塞
実施例2	220℃	90℃ 140℃	1288 閉塞
実施例3	220℃	90℃ 140℃	820 閉塞

注) 上記表において、透気度の単位は「秒/100cc」である。

【0037】実施例4

実施例1と同様に超高分子量ポリエチレン多孔質膜をアルコンプラズマで1分間処理した。その後、窒素ガスでチャンバー内をリークさせて大気圧に戻し、直ちに脱気した10重量%スチレンと1重量%ジビニルベンゼンを含有するトルエン溶液40℃で30分間浸漬し、グラフト化ポリスチレン膜を有する複合多孔膜を得た。この複合多孔膜の物性を表-3に示す。また、耐熱性試験の結果は表-4に示す。

20*【0038】比較例2

各実施例で用いた超高分子量ポリエチレン多孔質膜1を0重量wt%スチレンと1wt%のジビニルベンゼンのトルエン溶液に浸漬しなかった他は実施例4と同様にした。この膜の物性を表-3に示す。また、耐熱性試験の結果は表-4に示す。

【0039】

【表3】

*

表-3

	使用したモノマー	厚み (μm)	空孔率 (%)	透気度
実施例4	スチレン10、 ジビニルベンゼン1、 トルエン89	26	42.8	845
比較例2	浸漬なし	26	44.3	792

注) 上記表において、透気度の単位は「秒/100cc」である。

【0040】

【表4】

表-4

	耐熱形状維持試験 (熱破膜温度)	熱閉塞試験	
		測定温度	透気度
実施例4	220℃	90℃	852
		140℃	閉塞
比較例2	150℃	90℃	810
		140℃	2553

注) 上記表において、透気度の単位は「秒/100cc」である。

【0041】以上の実施例では比較例に対して、耐熱形状維持性が向上することが認められるとともに、熱閉塞する特性は維持されていることが判明した。比較例は、加熱により閉塞する傾向にはあるが、実施例に比べると閉塞する度合いが小さいこともわかる。

【0042】

【発明の効果】本発明によれば、多孔質基材上に形成させた被膜により基材単独では達成し得なかった耐熱性、*

*耐薬品性などを付与することができる。特に基材表面の被膜に架橋構造を導入することによりその耐久性はより優れたものになる。また、被膜の材質を制御することにより結果的に基材表面の性質を制御することも可能となる。その結果として、本発明の複合多孔質膜は、電池用セパレーターとして、特にリチウム二次電池用セパレーターとして有用である。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

// C08J 7/00
7/04

識別記号
306
CEW

F I

C08J 7/00
7/04

306
CEWZ